

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①⑪ N° de publication :

(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.149.339

②① N° d'enregistrement national :

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

72.19496

①⑬
**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

1^{re} PUBLICATION

②② Date de dépôt..... 31 mai 1972, à 15 h 24 mn.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 13 du 30-3-1973.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.).. C 07 f 7/00//C 08 c 11/00.

⑦① Déposant : Société dite : DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT-VORMALS
ROESSLER, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Office Blétry.

⑤④ Composés organosiliciques contenant du soufre et leurs procédés de préparation.

⑦② Invention de :

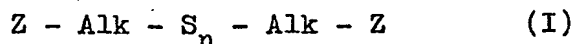
③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : Demandes de brevets déposées en République Fédérale d'Allemagne
le 17 août 1971, n. P 21 41 159.6 et n. P 21 41 160.9 et demande de brevet
additionnel déposée le 14 mars 1972, n. P 22 12 239.0 au nom de la demanderesse.

La présente invention concerne de nouveaux composés organosiliciques contenant du soufre pouvant être utilisés, par exemple, comme agents de cohésion dans des mélanges pour caoutchouc renforcés avec des silices naturelles ou synthétiques et vulcanisables au soufre, ainsi que des procédés pour les préparer. Les
5 composés suivant l'invention peuvent aussi être employés comme produits intermédiaires dans la fabrication d'agents hydrofuges ou d'inhibiteurs d'oxydation et encore comme agents de protection des surfaces métalliques.

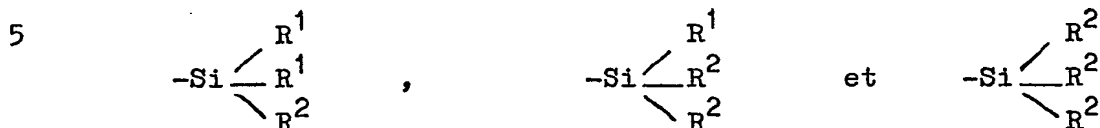
10 Il est connu d'employer des composés organosiliciques tels que le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane comme agents de cohésion dans les mélanges pour caoutchouc. L'emploi de tels composés est très avantageux parce qu'ils diminuent la raideur des mélanges bruts et qu'ils augmentent considérablement les valeurs de
15 tension des vulcanisats et très nettement leur élasticité au choc et leur dureté Shore. Par contre, ces composés influencent défavorablement les propriétés que présente le mélange lorsqu'il est traité ; par exemple, les temps de grillage Mooney sont considérablement raccourcis . Cela signifie que la sûreté de la trans-
20 formation est amoindrie. En outre, les élasticités Defo sont fortement augmentées, ce qui représente une augmentation de la fraction de caoutchouc élastique dans le mélange brut et rend plus difficile la mise en oeuvre du mélange vulcanisé, par exemple par projection.

25 La présente invention a pour objet de nouveaux composés organosiliciques contenant du soufre pouvant être employés aux fins susindiquées, sans présenter les inconvénients décrits ci-dessus. D'une part, ces composés apportent dans une large mesure les avantages par exemple du 3-mercaptopropyltriméthoxysilane et,
30 d'autre part, ils confèrent aux mélanges caoutchouc-charge des propriétés au moment du traitement beaucoup plus favorables. De plus, un grand nombre des composés suivant la demande peuvent être obtenus avec de bons rendements étant donné la simplicité de leur procédé de préparation et de façon très économique étant donné que
35 l'on peut se procurer facilement les matières premières, ces composés étant par conséquent tout à fait excellents pour une mise en oeuvre industrielle.

Les nouveaux composés répondent à la formule générale



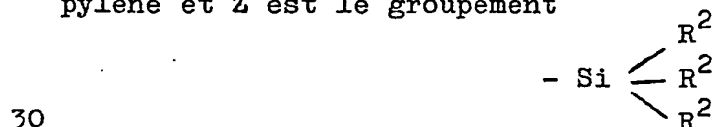
dans laquelle Z représente les groupements



dans lesquels R^1 est un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou le radical phényle et R^2 est un groupe alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_4$,
 10 un groupe cycloalkoxy contenant 5 à 8 atomes de carbone ou un groupe alkylmercapto à chaîne droite ou ramifiée contenant 1 à 8 atomes de carbone, tous les radicaux R^1 ou tous les radicaux R^2 pouvant être identiques ou différents, Alk désigne un radical hydrocarboné divalent, éventuellement insaturé, à chaîne droite
 15 ou ramifiée, éventuellement cyclique, contenant 1 à 18, en particulier 1 à 6, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone, et n est un nombre entier de 2 à 6, en particulier 2 ou 3, de préférence 4.

Les composés suivant l'invention sont des agents de
 20 cohésion précieux, qui sont avantageusement incorporés, par exemple, dans des mélanges pour caoutchouc vulcanisables, renforcés par des charges silicatées finement divisées, naturelles ou synthétiques, lesdits mélanges pouvant encore contenir du noir de fumée comme charge renforçatrice.

25 Pour cet usage, conviennent particulièrement les composés dans lesquels Alk représente un groupe éthylène ou propylène et Z est le groupement

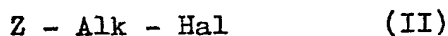


dans lequel R^2 est un groupe alkoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$.

On préfère les composés dans lesquels R^2 est un groupe alkoxy à ceux dans lesquels R^2 est un groupe alkylmercapto.

Les composés revendiqués sont des liquides jaunes,
 35 distillables sans décomposition et dont la viscosité augmente en même temps que la longueur de chaîne du groupe alkylène, c'est-à-dire en même temps que le poids moléculaire du composé.

On peut préparer ces composés de façon simple et économique en faisant réagir 2 moles d'un composé de formule générale



- 5 dans laquelle Hal est un atome de chlore, de brome ou d'iode et Z et Alk ont les significations susindiquées avec 1 mole d'un composé de formule générale



- 10 dans laquelle Me représente l'ion ammonium ou un atome de métal, en particulier un atome de métal alcalin, de préférence le sodium, et n a la signification susindiquée, de préférence en présence d'un solvant organique, en séparant le produit recherché de l'halogénure qui s'est formé et s'est séparé et en
15 chassant éventuellement le solvant organique.

Des exemples de composés de la formule générale III sont Na_2S_5 , K_2S_6 , Cs_2S_6 , $(NH_4)_2S_4$ et, en particulier, Na_2S_2 , Na_2S_3 et Na_2S_4 .

- La température à laquelle la réaction est effectuée
20 n'est pas critique. Cette réaction peut avoir lieu à peu près à la température ambiante, mais aussi à des températures plus basses. Pour augmenter la vitesse de réaction, il est cependant généralement avantageux d'opérer à chaud, à des températures pouvant aller jusqu'au point d'ébullition du solvant éventuellement uti-
25 lisé. Etant donné que les matières premières mises en oeuvre sont liquides, la réaction peut avoir lieu en principe en l'absence de solvant. Il est cependant plus avantageux d'employer un solvant organique inerte permettant de dissoudre totalement ou partiellement les composés de la formule générale III. On peut citer
30 comme tels, par exemple, le dioxanne, le tétrahydrofurane et spécialement l'acétone ainsi que de préférence les alcools.

- Il est en outre avantageux de réaliser la réaction en l'absence d'eau et/ou d'air. Comme gaz inertes, on peut employer à cet effet des gaz nobles ou de l'azote. Ces deux mesures permet-
35 tent de réduire les réactions secondaires.

Pour la mise en oeuvre de ce premier procédé suivant l'invention, on procède avantageusement en dissolvant d'abord le

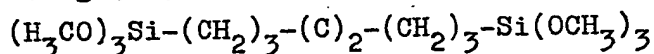
composé III totalement ou partiellement dans un solvant inerte. A cet effet, on choisit de préférence le solvant de telle sorte que des transestérifications indésirables sur l'atome de silicium ne puissent avoir lieu. On ajoute ensuite à cette solution le
5 composé de départ II, éventuellement également à l'état dissous. Lorsque la réaction est terminée, on élimine par filtration le sel (halogénure de métal) qui s'est séparé et on chasse par distillation le solvant organique, éventuellement sous pression réduite. Les produits finals eux-mêmes ne peuvent pas être dis-
10 tillés sans décomposition. Ils demeurent dans le résidu de distillation. Ils peuvent être directement employés sans purification.

On a constaté de façon tout à fait surprenante que le procédé suivant l'invention peut aussi être réalisé avec emploi de
15 composés de départ de la formule II dont l'atome d'halogène est en position β . Il est en effet connu, d'après Organometallic Reviews A 6 (1970) 2, p. 153-207, que les atomes d'halogène, par exemple les atomes de chlore ou de brome, qui se trouvent en position β par rapport à l'atome de silicium, sont instables. Pour
20 ce motif, les réactions de substitution en présence de certains solvants, par exemple un alcali alcoolique comme une solution de méthylate de sodium, sont pratiquement impossibles, car, dans ce cas, il se produit rapidement une scission de la liaison Si-C. C'est ainsi qu'il est connu par exemple que les composés organo-
25 siliciques, tels que le β -chloroéthyltriéthylsilane, sont beaucoup moins stables aux solutions d'hydroxydes ou alkoxydes de métaux alcalins que les isomères α ou γ correspondants. Le β -chloroéthyltriéthylsilane par exemple est décomposé rapidement par les solutions aqueuses ou alcooliques d'hydroxydes ou alkoxydes de métaux
30 alcalins avec formation quantitative d'éthylène et libération de l'ion chlorure. Par contre, le procédé suivant l'invention peut être réalisé même dans le cas de réactions de substitution mettant en oeuvre des composés organosiliciques contenant un atome d'halogène en position β par rapport à l'atome de silicium. Compte
35 tenu de l'état susindiqué de la technique, il était tout à fait inattendu et surprenant que, dans un tel cas, une réaction de substitution eût lieu contrairement à la dissociation à laquelle on

pouvait s'attendre.

EXEMPLE 1

Dans une solution bouillante de 0,5 mole de Na_2S_2 dans 500 ml de méthanol anhydre, on introduit peu à peu 1 mole de 5 3-chloropropyltriméthoxysilane. Lorsque la réaction est terminée, on élimine par filtration le sel qui s'est séparé et on débarrasse le filtrat du solvant par distillation sous vide. On obtient 171 g (87,5% de la théorie) du composé

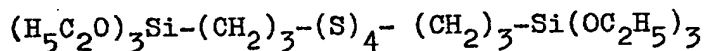


10 Analyse élémentaire :

	C	H	Si	S
Calculé:	36,89	7,74	14,37	16,41
Trouvé :	36,20	7,48	13,76	15,74

EXEMPLE 2

Dans une solution bouillante de 0,5 mole de Na_2S_4 dans 500 ml d'éthanol anhydre, on introduit peu à peu 1 mole de 15 3-chloropropyltriéthoxysilane. Lorsque la réaction est achevée, on élimine par filtration le sel qui s'est séparé et on débarrasse le filtrat du solvant par distillation sous vide. On obtient 20 263 g (95,8% de la théorie) du composé

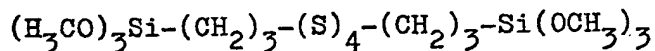


Analyse élémentaire :

	C	H	Si	S
Calculé	40,11	7,84	10,42	23,79
25 Trouvé	40,0	7,78	10,48	22,98

EXEMPLE 3

Dans une solution bouillante de 2 moles de Na_2S_4 dans 2000 ml de méthanol anhydre, on introduit peu à peu 4 moles de 30 3-chloropropyltriméthoxysilane. Lorsque la réaction est terminée, on élimine par filtration le sel qui s'est séparé et on chasse le solvant par distillation sous vide. On obtient 859 g (94,1% de la théorie) du composé

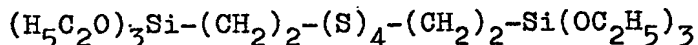


35 Analyse élémentaire :

	C	H	Si	S
Calculé	31,69	6,65	12,35	28,20
Trouvé	31,20	6,43	12,40	27,35

EXEMPLE 4

Dans une solution chauffée à 50°C de 0,5 mole de Na_2S_4 dans 500 ml d'éthanol anhydre, on introduit peu à peu 1 mole de 2-chloroéthyltriéthoxysilane. Lorsque la réaction est terminée, on élimine par filtration le sel qui s'est séparé et on débarrasse le filtrat du solvant par distillation sous vide. On obtient 226,5 g (88,7% de la théorie) du composé



Analyse élémentaire :

	C	H	Si	S
Calculé:	37,61	7,49	10,99	25,10
Trouvé	37,12	7,32	11,21	24,38

On a également découvert que la réaction peut être réalisée en continu.

A cet effet, les deux partenaires de la réaction sont préchauffés, chacun isolément et en phase liquide. Dans ce but, le sulfure de la formule III est mis en solution, par exemple en solution alcoolique. Ensuite, on introduit en quantités dosées les partenaires de la réaction dans le récipient de réaction, qui est chauffable, et on les laisse réagir ensemble pendant qu'ils traversent le récipient. Il est avantageux dans ce cas que le récipient de réaction en forme de tube pourvu d'une chemise chauffante soit rempli de corps de remplissage, par exemple des anneaux Raschig ou similaires.

La température de réaction doit être comprise entre environ 30 et 120°C, en particulier entre environ 60 et 110°C, de préférence elle doit être approximativement la température d'ébullition du solvant ; elle peut cependant aussi être inférieure à 30°C et éventuellement -lorsqu'on met en oeuvre un solvant à point d'ébullition élevé ou lorsqu'on travaille sous pression - être supérieure à 120°C.

Le mélange des composés formés s'écoule ensuite à travers un dispositif de refroidissement, puis est filtré par exemple sur un filtre Seitz pour la séparation des constituants solides et est rectifié sous vide pour l'élimination du solvant.

Quant au reste, les conditions opératoires, les proportions

des réactifs, les solvants à utiliser éventuellement dans la réaction et le choix de ceux-ci sont les mêmes que lorsque le procédé est réalisé en continu. Les composés de départ sont également les mêmes que ceux précédemment décrits ou représentés par des formules. Par exemple, comme composés de départ de la formule II, on peut citer le 2-chloro- ou 2-bromo-éthyl-triméthoxysilane, le 3-bromo- ou 3-iodo-propyl-triméthoxy- ou -triéthoxysilane, le 3-chloro- ou 3-bromo-propyl-diméthoxyméthyl- ou -méthoxydiméthylsilane, le 3-chloro- ou 3-iodo-propyl-diméthoxyméthylmercapto- ou -méthoxy-
10 di-(méthylmercapto-) ou -méthoxy-méthyl-méthylmercapto-silane, le 3-chloro- ou 3-bromo-propyl-cyclohexyloxy-diméthylsilane, le 4-chloro- ou 4-bromo-butyl-triméthoxysilane, le 3-chloro- ou 3-bromo-3-méthyl-propyl-triméthoxy- ou -tripropoxysilane, le 3-chloro- ou 3-bromo-3-éthyl-propyl-diméthoxy-méthylsilane, le 3-
15 chloro- ou 3-bromo-2-méthyl-propyl-triméthoxy- ou -diméthoxy-phénylsilane, le 3-chloro- ou 3-iodo-cyclohexyl-triméthoxy- ou diméthoxy-propylmercaptosilane, le 12-chloro- ou 12-iodo-dodécyl-triméthoxy- ou -triéthoxysilane, le 18-chloro- ou 18-bromo-octadécyl-triméthoxy- ou -méthoxydiméthylsilane, le 2-chloro- ou 2-iodo-2-
20 méthyl-éthyl-triméthoxy- ou -triéthoxy- ou -tripropoxy- et ainsi de suite jusqu'à -trioctyloxysilane.

Parmi les composés organosiliciques contenant du soufre suivant la formule I, on préfère les 3,3'-bis-(triméthoxy- ou triéthoxypropyl-)sulfures, et même les di- tri- et tétrasulfures. D'autres composés encore de la formule I que l'on peut employer avec un bon
25 résultat sont les 2,2'-bis-(triméthoxy-, triéthoxy-, tri-méthyléthoxy-, tributoxy- et ainsi de suite -éthyl-)sulfures, et même de préférence les di-, tri- et tétrasulfures, et encore les 3,3'-bis-(triméthoxy- ou diméthoxyméthyl-iso-butyl-)sulfures ainsi que les
30 4,4'-bis-(triméthoxy- ou diméthoxyphényl- ou diméthoxyméthylmercapto- ou méthoxydiméthyl-butyl-)sulfures et même, dans les deux groupes de composés cités en dernier en particulier les di-, tri- et tétrasulfures.

Les composés organosiliciques mentionnés ci-dessus sont en
35 général des composés liquides, jaune clair, à point d'ébullition élevé, qui ne peuvent être distillés sans décomposition. Les composés de la formule générale I sont des adjuvants précieux du caout-

chouc, c'est-à-dire qu'ils peuvent être mis en oeuvre avec de nombreux avantages lors de la vulcanisation ou de la réticulation des élastomères, qui sont soumis à la vulcanisation au soufre, et même avec un résultat particulièrement heureux en présence
5 de ce qu'on appelle les charges renforçatrices claires ou blanches, c'est-à-dire en particulier les silices des types et provenances connus, mais aussi en présence d'autres oxydes métalliques connus tels que les oxydes de magnésium ou d'aluminium, y compris les
10 silicates ou de charges silicatées (verre, fibres de verre, produits en fibres de verre ou similaires). Du noir de fumée peut aussi éventuellement être présent simultanément. Les nouveaux adjuvants du caoutchouc suivant l'invention améliorent en particulier les propriétés mécaniques des vulcanisats d'une façon consi-
15 dérable, et même sous contraintes statiques et dynamiques.

EXEMPLE 5

Dans deux appareils de préchauffage distincts, on chauffe séparément à environ 70°C du 3-chloropropyltriéthoxysilane et une solution de tétrasulfure disodique (Na_2S_4) dans de l'alcool
20 éthylique (1 mole dans 1 litre d'alcool techniquement pur à environ 96%).

Au moyen de pompes (par exemple du type HK de la firme Lewa à Leonberg près de Stuttgart), on prélève en quantités dosées dans les appareils de préchauffage 2 moles du silane pour 1 mole
25 du sulfure, c'est-à-dire pour 1 litre de la solution du sulfure, et on les envoie dans le réacteur tubulaire, qui est rempli d'anneaux Raschig et dont le liquide traversant la chemise de chauffage est maintenu à une température d'environ 100°C. Le temps de réaction dans le réacteur (temps de traversée de celui-ci)
30 est réglé à environ 15 mn. Le mélange réactionnel s'écoule ensuite pendant encore 5 mn à travers un réacteur faisant suite au premier et à la sortie duquel la température finale d'environ 70°C est atteinte. Après refroidissement environ jusqu'à la température ambiante dans un échangeur de chaleur, on sépare le produit recher-
35 ché du chlorure de sodium solide qui a précipité au moyen d'un dispositif de filtration et on chasse par distillation l'alcool éthylique sous vide à une température comprise entre environ 50

et 60°C. On obtient le composé silylé à l'état presque pur.

Le rendement en tétrasulfure de 3,3'-bis-(triéthoxysilylpropyle) est de 95% de la théorie.

EXEMPLE 6

- 5 En opérant dans le même appareil, à partir de 3-bromopropyltriéthoxysilane (2 moles) et de trisulfure dipotassique (1 mole de K_2S_3) et dans des conditions par ailleurs identiques, on obtient le trisulfure de 3,3'-bis-(triéthoxysilylpropyle).

- 10 A la place des deux triéthoxysilanes, on peut aussi mettre en oeuvre avantageusement comme substances de départ les triméthoxysilanes ainsi que les tripropoxysilanes et les alkoxy-silanes supérieurs analogues contenant jusqu'à 8 atomes de carbone, ainsi que des mélanges d'alkyl-, cycloalkyl-, phényl-alkoxy-silanes, etc. .

- 15 De préférence, les sulfures employés sont les di-, tri- et tétrasulfures de métaux alcalins, sodium et potassium, ainsi que d'ammonium. Les halogènes entrant dans la composition des substances de la formule II susindiquée sont de préférence le chlore et le brome . Dans ces substances, Alk désigne de préférence
20 les groupes diméthylène, triméthylène ou tétraméthylène, et éventuellement aussi leurs dérivés alkylés inférieurs, en particulier leurs dérivés méthylés.

- Il est avantageux de réaliser le procédé en continu suivant l'invention en présence de solvants organiques liquides
25 susceptibles de dissoudre au moins partiellement et mieux encore totalement les composés de la formule III mentionnés ci-dessus, mais qui cependant ne dissolvent pas les halogénures de métal formés. Les solvants utilisables sont les alcools aliphatiques et cycloaliphatiques contenant jusqu'à environ 8 atomes de carbone,
30 de préférence les alcools dont la structure et le nombre d'atomes de carbone correspondent à ceux du groupe hydrocarbonoxy lié au silicium, par exemple l'alcool éthylique dans le cas des silanes possédant des groupes éthoxy, et encore les cétones, comme l'acétone ou les autres cétones contenant jusqu'à 8 atomes de carbone,
35 et en outre le tétrahydrofuranne, le dioxanne, le dioxolanne et d'autres oxo-composés. L'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool propylique, l'alcool isopropylique, et l'alcool cyclohexy-

lique ainsi que l'acétone sont employés de préférence.

On peut aussi préparer les composés suivant l'invention d'une manière simple et économique par l'un des deux procédés suivants :

a)- Pour obtenir un composé de la formule générale I, dans laquelle $n = 3$ à 6, on fait réagir 2 moles d'un composé de formule générale



dans laquelle Z et Alk ont les significations susindiquées, avec 1 mole d'un composé de formule générale



dans laquelle Hal représente un atome de chlore ou de brome et m est un nombre entier de 1 à 4, de préférence en présence d'un solvant organique, et on chasse l'acide halogénhydrique formé ainsi qu'éventuellement le solvant.

b)- On oxyde un composé de la formule générale IV, de préférence à chaud, en un composé de la formule générale I, dans laquelle $n = 2$; de préférence en présence d'un solvant organique, et on chasse éventuellement hors du mélange réactionnel le composé de départ n'ayant pas réagi et le solvant.

Il est recommandé d'effectuer la réaction suivant le procédé

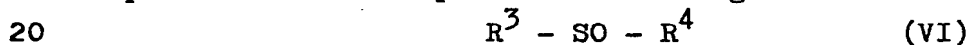
a) à la température ambiante, mais cependant il est en principe possible d'utiliser des températures plus basses ou plus hautes. Toutefois, avec des températures élevées, il faut s'attendre à une réaction violente.

Il est en outre avantageux d'opérer en présence d'un solvant inerte dans les conditions de la réaction. Comme tel, convient en particulier l'éther de pétrole. On peut aussi employer l'éther, le tétrahydrofurane, le dioxane et les hydrocarbures aromatiques comme, par exemple, le benzène, le toluène et le xylène.

On a plus constaté qu'il est également avantageux d'effectuer la réaction en l'absence d'eau et/ou en atmosphère de gaz inerte. On peut par exemple opérer en atmosphère d'azote. Ces mesures permettent d'éviter les réactions secondaires, qui diminueraient les rendements.

Lorsqu'on réalise le procédé a), on procède avantageusement de la façon suivante : on dilue le composé IV par exemple avec de l'éther de pétrole, puis on lui ajoute le composé V également dilué, par exemple avec de l'éther de pétrole. Pendant la
5 réaction, il est avantageux de faire passer dans le milieu réactionnel un gaz inerte, par exemple de l'azote. On continue de faire passer un gaz inerte dans le mélange réactionnel durant le traitement subséquent, pendant lequel la température d'ébullition doit être maintenue. Ce traitement subséquent doit être poursuivi
10 jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'acide halogénhydrique gazeux. Lorsque la réaction est terminée, on chasse le solvant organique sous pression réduite. Les composés obtenus par ce procédé ne peuvent pas eux-mêmes être distillés sans décomposition. Ils demeurent dans le résidu de la distillation.

15 Pour réaliser le procédé b), on peut employer les agents oxydants connus pour l'oxydation des mercaptans en disulfures, décrits dans Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", 4e édition, 1955, tome 9, pages 59 à 65, brome, iode, SO_2Cl_2 , et de préférence les composés de formule générale



de préférence en excès ; dans la formule VI, R^3 et R^4 sont identiques ou différents et représentent un groupe alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence le groupe méthyle. Les agents oxydants doivent être mis en œuvre dans des conditions
25 telles qu'une hydrolyse de la liaison entre l'atome de silicium et R^2 ne se produise pas. La réaction a lieu de préférence à des températures supérieures à la température ambiante. Par exemple lorsqu'on emploie un dialkylsulfoxyde, en particulier le diméthylsulfoxyde, un domaine de température de 80 à 120°C est préféré.

30 On peut opérer en présence d'un solvant organique. On peut citer par exemple les hydrocarbures aromatiques comme le xylène et le toluène. Suivant une variante particulièrement préférée, on emploie un excès d'un dialkylsulfoxyde, qui peut aussi simultanément faire office de solvant.

35 Il est recommandé, suivant cette variante, d'opérer en atmosphère de gaz inerte. Par exemple, on peut faire passer de l'azote à travers la solution réactionnelle, ce qui permet simul-

tanément d'entraîner et de chasser le sous-produit de formule
 R^3-SR^4 (VII)

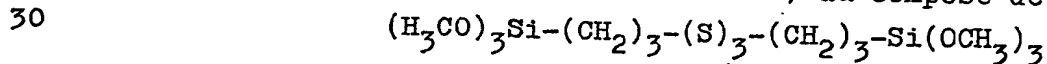
qui se forme. Ce sous-produit peut être transformé à nouveau en le composé de départ VI par oxydation catalytique par l'air, le
 5 composé VI pouvant ensuite à son tour être à nouveau utilisé dans le procédé b) suivant la demande.

L'eau qui se forme également au cours de la réaction peut demeurer dans la solution réactionnelle, parce qu'elle ne provoque qu'une hydrolyse partielle et par conséquent non gênante
 10 du composé à préparer. Si on le désire, on peut éliminer cette eau par exemple par entraînement au toluène.

Lorsque la réaction, qui peut durer environ 5 à 24 heures, est terminée, on chasse par distillation les composés de départ n'ayant pas réagi, ce qui peut être effectué sous pression réduite.
 15 Comme déjà indiqué, les composés suivant l'invention demeurent dans le résidu de distillation. Une purification n'est pas nécessaire.

EXEMPLE 7

Une solution de 0,5 mole de $(H_3CO)_3Si-(CH_2)_3-SH$ dans 300
 20 ml d'éther de pétrole (point d'ébullition 50 à 70°C) est additionnée peu à peu, à la température ambiante et tandis que l'on fait passer un courant d'azote à travers la solution réactionnelle, d'une solution de 0,25 mole de SCl_2 dans 100 ml d'éther de pétrole (point d'ébullition 50 à 70°C). Lorsque l'addition est terminée,
 25 on chauffe le mélange à l'ébullition et à reflux en le faisant traverser par un courant d'azote, pendant suffisamment longtemps (environ 90 minutes) pour qu'on ne puisse plus déceler de dégagement de HCl. Après que le solvant organique a été chassé par distillation, il demeure 106 g (100% de la théorie) du composé de formule



comme résidu de distillation.

Analyse élémentaire :

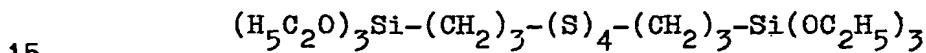
	C	H	Si	S
35 Calculé	34,09	7,15	13,29	22,75
Trouvé	33,97	7,03	12,94	23,08

EXEMPLE 8

Une solution de 0,5 mole de $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ dans 300 ml d'éther de pétrole (point d'ébullition 50 à 70°C) est additionnée peu à peu, à la température ambiante et tandis que l'on fait passer un courant d'azote à travers la solution réaction-

5 nel, d'une solution de 0,25 mole de S_2Cl_2 dans 100 ml d'éther de pétrole (point d'ébullition 50 à 70°C). Lorsque l'addition est terminée, on chauffe le mélange à ébullition et à reflux tout en le faisant traverser par un courant d'azote pendant suffisamment

10 longtemps (environ 90 minutes) pour qu'il ne soit plus possible de déceler un dégagement de HCl . Après que l'on a chassé par distillation le solvant organique, il demeure 134,6 g (100% de la théorie) du composé de formule



comme résidu de distillation.

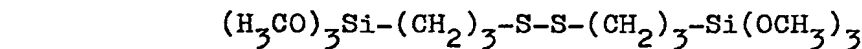
Analyse élémentaire :

	C	H	Si	S
Calculé	40,11	7,84	10,42	23,79
20 Trouvé	40,25	7,80	10,43	23,09

EXEMPLE 9

On chauffe pendant 18 heures et à 100°C 0,5 mole $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ et 500 ml de diméthylsulfoxyde tout en faisant passer un courant d'azote à travers la solution réactionnelle. On élimi-

25 ne ensuite par distillation sous vide le diméthylsulfoxyde et le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane en excès. Il demeure comme résidu de distillation 76 g (77,5% de la théorie) du composé de formule



Analyse élémentaire :

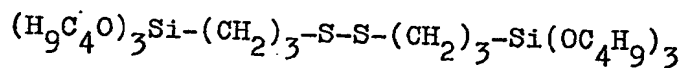
	C	H	Si	S
Calculé	36,89	7,74	14,37	16,41
Trouvé	36,36	7,64	14,50	16,11

EXEMPLE 10

35 On chauffe pendant 24 heures à 110°C 0,5 mole de $(\text{H}_9\text{C}_4\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ et 500 ml de diméthylsulfoxyde tout en faisant passer un courant d'azote à travers la solution réactionnelle. Au bout

des 24 heures, la réaction est pratiquement terminée, ce dont on peut se rendre compte à l'odeur qui n'est plus que très faiblement perceptible des dernières traces de sulfure de diméthyle.

5 Ensuite, on chasse par distillation sous vide l'excès de diméthylsulfoxyde et de 3-mercaptopropyltri-n-butoxysilane. Il demeure dans le résidu de distillation 121 g (72% de la théorie) du composé de formule

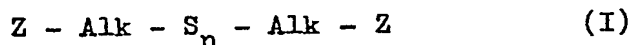


10 Analyse élémentaire :

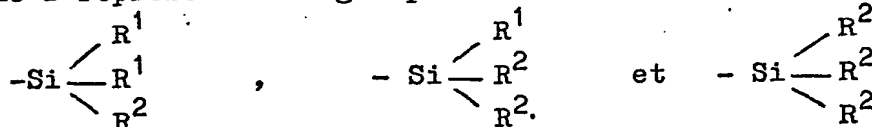
	C	H	Si	S
Calculé	56,02	10,34	8,73	9,97
Trouvé	55,89	10,12	8,85	10,05

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Composés organosiliciques contenant du soufre de formule générale

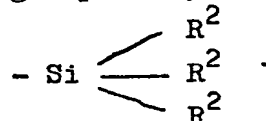


5 dans laquelle Z représente les groupements



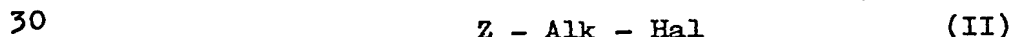
dans lesquels R^1 est un groupe alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ou le radical phényle et R^2 est un groupe alkoxy contenant 1 à 8, de préférence 1 à 4, atomes de carbone, un groupe cycloalkoxy contenant 5 à 8 atomes de carbone ou un groupe alkylmercapto à chaîne droite ou ramifiée contenant 1 à 8 atomes de carbone, tous les radicaux R^1 de même que tous les radicaux R^2 pouvant être identiques ou différents, Alk est un radical hydrocarboné divalent, éventuellement insaturé, à chaîne droite ou ramifiée, éventuellement cyclique, contenant 1 à 18, en particulier 1 à 6, de préférence 2 ou 3, atomes de carbone, et n est un nombre entier de 2 à 6, en particulier 2 ou 3, de préférence 4.

20 2.- Composés organosiliciques suivant la revendication 1, dans lesquels Alk est un groupe éthylène ou propylène et Z est le groupement

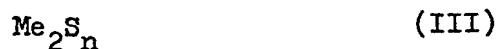


25 dans lequel R^2 est un groupe alkoxy contenant 1 à 4 atomes de carbone.

3.- Procédé de préparation des composés de la formule générale I indiquée et définie dans la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir 2 moles d'un composé de formule générale



dans laquelle Hal est un atome de chlore, de brome ou d'iode et Z ainsi que Alk ont les significations indiquées dans la revendication 1, avec 1 mole d'un composé de formule générale



dans laquelle Me représente un ion ammonium ou un atome de métal, en particulier un atome de métal alcalin, de préférence le sodium, et n a la même signification que dans la revendication 1, de préférence en présence d'un solvant organique, en ce qu'on sépare le produit recherché de l'halogénure formé qui a précipité et en ce qu'on chasse éventuellement le solvant organique.

4.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction en continu.

5.- Procédé suivant la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction en l'absence d'eau et/ou d'air.

6.- Procédé de préparation des composés de la formule générale I indiquée et définie dans la revendication 1, caractérisé en ce que, pour préparer un composé de la formule générale I, dans laquelle n = 3 à 6, on fait réagir 2 moles d'un composé de formule générale



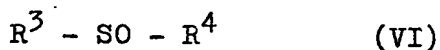
dans laquelle Z et Alk ont la même signification que dans la revendication 1, avec 1 mole d'un composé de formule générale



dans laquelle Hal est un atome de chlore ou de brome et m est un nombre entier de 1 à 4, de préférence en présence d'un solvant organique, et en ce qu'on chasse l'acide halogénhydrique formé ainsi qu'éventuellement le solvant.

7.- Procédé de préparation des composés de la formule générale I indiquée et définie dans la revendication 1, caractérisé en ce qu'on oxyde un composé de la formule générale IV indiquée et définie dans la revendication 6, de préférence à chaud, en un composé de la formule générale I dans laquelle n = 2, de préférence en présence d'un solvant organique, et en ce qu'on chasse éventuellement hors du mélange réactionnel les composés de départ n'ayant pas réagi et le solvant.

8.- Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'on emploie comme agent d'oxydation et de préférence en excès un composé de formule générale



dans laquelle R^3 et R^4 sont identiques ou différents et représentent un groupe alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence le groupe méthyle.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/3/02104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F9/40 C07F9/30 C07F9/32 C07F9/09 C07F9/38
 C08K5/521 C08K5/5313 C08K5/5317

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 149 339 A (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT) 30 March 1973 (1973-03-30) cited in the application the whole document	1, 15
A	US 4 386 185 A (GARY D. MACDONELL) 31 May 1983 (1983-05-31) cited in the application the whole document	1, 15
A	US 3 979 369 A (CHESTER DRAPER TRIVETTE) 7 September 1976 (1976-09-07) table XVIII	1, 15
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 December 2003

Date of mailing of the international search report

16/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 03/02104

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 157 994 A (INSTITUT FRANCAIS DU PÉTROLE) 28 November 2001 (2001-11-28) cited in the application the whole document -----	1,15

UNAVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02104

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2149339	A	30-03-1973	DE 2141159 A1	01-03-1973
			DE 2141160 A1	01-03-1973
			DE 2212239 A1	04-10-1973
			AT 315874 B	10-06-1974
			BE 787691 A1	19-02-1973
			BR 7205584 A	04-05-1976
			CS 188151 B2	28-02-1979
			DD 99585 A5	12-08-1973
			ES 403883 A1	01-05-1975
			FR 2149339 A1	30-03-1973
			GB 1394135 A	14-05-1975
			IT 962125 B	20-12-1973
			JP 48029726 A	19-04-1973
			JP 51028623 B	20-08-1976
			NL 7209035 A ,B	20-02-1973
			SU 511863 A3	25-04-1976
			US 3842111 A	15-10-1974
			US 3873489 A	25-03-1975
			US 3978103 A	31-08-1976
			US 3997356 A	14-12-1976
			US 4076550 A	28-02-1978
			AT 319970 B	27-01-1975
			AT 320675 B	25-02-1975
			NL 7209034 A ,B	20-02-1973
			SU 496737 A3	25-12-1975
			AR 197107 A1	15-03-1974
			CA 1018991 A1	11-10-1977
US 4386185	A	31-05-1983	US 4401535 A	30-08-1983
US 3979369	A	07-09-1976	US 3869435 A	04-03-1975
			CA 987840 A1	20-04-1976
			DE 2256511 A1	30-05-1973
			DE 2265382 A1	26-01-1984
			FR 2186970 A5	11-01-1974
			GB 1388280 A	26-03-1975
			GB 1388279 A	26-03-1975
			IT 971005 B	30-04-1974
			JP 1016106 C	29-09-1980
			JP 48062844 A	01-09-1973
			JP 55004136 B	29-01-1980
EP 1157994	A	28-11-2001	FR 2809400 A1	30-11-2001
			EP 1157994 A1	28-11-2001
			JP 2002030090 A	29-01-2002
			US 2002128150 A1	12-09-2002

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)